

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum**  
Internationales Büro



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum**  
14. Juni 2001 (14.06.2001)

**PCT**

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 01/42860 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:** G03F 7/004,  
7/039, 7/40, 7/075

78741-6499 (US). RICHTER, Ernst [DE/DE]; Weidenweg 20, 91058 Erlangen (DE). SEBALD, Michael [DE/DE]; Mitteldorfer Weg 14, 91085 Weisendorf (DE).

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/DE00/04237

**(74) Anwalt:** KOTTMANN, Dieter; Müller & Hoffmann, Innere Wiener Strasse 17, 81667 München (DE).

**(22) Internationales Anmeldedatum:**  
27. November 2000 (27.11.2000)

**(81) Bestimmungsstaaten (national):** JP, KR, US.

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

**(30) Angaben zur Priorität:**  
199 58 966.6 7. Dezember 1999 (07.12.1999) DE

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** INFINEON TECHNOLOGIES AG [DE/DE]; St.-Martin-Strasse 53, 81669 München (DE).

**(72) Erfinder; und**

**(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** ELIAN, Klaus [DE/DE]; In der Reuth 38, 91056 Erlangen (DE). HIEN, Stefan [DE/US]; 3000 Copper Mount Cove, Austin, TX

**(54) Title:** CREATION OF RESIST STRUCTURES

**(54) Bezeichnung:** ERZEUGUNG VON RESISTSTRUKTUREN

WO 01/42860 A1

**(57) Abstract:** The invention relates to a method for creating negative resist structures, according to which a chemically fortified resist is applied to a substrate, dried, irradiated with light, x-ray, electron or ion beams, heated, developed using an aqueous-alkaline developer solution and silylated from a liquid phase. The resist contains the following constituents: a polymer, whose polarity is modified by acidic action and which contains carboxylic acid anhydride groups, preferably in latent form; a compound which releases an acid as a result of thermal treatment; a photoreactive compound, from which a base is created during the irradiation with light, x-ray, electron or ion beams; a solvent; optionally one or more additives.

**(57) Zusammenfassung:** Bei einem Verfahren zur Erzeugung negativer Resiststrukturen wird ein chemisch verstärkter Resist auf ein Substrat aufgebracht, getrocknet, mit Licht, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen bestrahlt, aufgeheizt, mit einer wässrig-alkalischen Entwicklerlösung entwickelt und aus flüssiger Phase silyliert. Der Resist enthält folgende Komponenten: ein Polymer, bei dem durch Einwirkung von Säure eine Veränderung der Polarität erfolgt und das Carbonsäureanhydridgruppen, gegebenenfalls in latenter Form, aufweist; eine Verbindung, aus der durch eine thermische Behandlung eine Säure freigesetzt wird; eine photoreaktive Verbindung, aus der bei Bestrahlung mit Licht, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen eine Base entsteht; ein Lösemittel; gegebenenfalls ein oder mehrere Additive.

## Beschreibung

## Erzeugung von Resiststrukturen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung negativer Resiststrukturen

In der Mikroelektronik werden sogenannte chemisch verstärkte Resist („chemical amplification resists“, CAR) für verschiedene lithographische Technologien im großen Umfang eingesetzt (siehe dazu: „Solid State Technology“, Vol. 39 (1996), No. 7, Seiten 164 bis 173). Das Prinzip der chemischen Verstärkung findet sowohl bei naßentwickelbaren Einlagenresists Anwendung als auch bei ganz oder teilweise trockenentwickelbaren Zwei-  
15 lagenresistsystemen. Die Resist können dabei nach dem Prinzip der säurekatalytischen Spaltung arbeiten. Im Falle von positiv arbeitenden Resist wird dann - bei einem Heizschritt (Temperung) - aus einer unpolaren chemischen Gruppe, beispielsweise einer Carbonsäure-tert.-butylestergruppe, in  
20 Gegenwart einer photolytisch erzeugten Säure eine polare Carbonsäuregruppe gebildet. Weitere Beispiele für derartige „blockierte“ Gruppen sind tert.-Butoxycarbonyloxygruppen (t-BOC-Gruppen) und Acetalgruppen. Die Polaritätsänderung wird dann - beim Entwickeln in einem wäßrig-alkalischen  
25 Entwickler - zum selektiven Lösen der belichteten (polaren) Bereiche genutzt.

Im Falle von wäßrig-alkalisch entwickelbaren chemisch verstärkten Negativresists wird bei der Belichtung ebenfalls aus einem Photosäuregenerator eine starke Säure erzeugt. Allerdings dient hierbei die erzeugte Säure bei dem der Belichtung folgenden Heizschritt nicht zur Abspaltung von „blockierten“ Gruppen (wie bei den Positivresists), sondern zur säurekatalysierten Quervernetzung der Resistbasispolymere, üblicherweise in Gegenwart geeigneter Vernetzungsgenzen. Säure-spaltbare „blockierte“ Gruppen am Polymer sind bei diesen Resist somit nicht erforderlich.

Ein chemisch verstärkter Negativresist, der nicht auf der Basis von Quervernetzung arbeitet, ist aus der US-PS 4 491 628 bekannt. Hierbei wird ein Resistsystem eingesetzt, das aus denselben Komponenten aufgebaut ist wie die vor-5 stehend beschriebenen chemisch verstärkten Positivresists. Das negative Abbild der Maske wird dadurch erreicht, daß anstelle des wäßrige-alkalischen Entwicklers, der die polaren Bereiche des Resist heraushält, ein organischer Entwickler verwendet wird, der selektiv die unpolaren (unbelichteten) 10 Bereiche heraushält. Ein Nachteil besteht hier aber in der Verwendung organischer Lösemittel als Entwickler (Toxizität, Brennbarkeit, Entsorgung); derartige Entwickler werden in der Halbleiterproduktion nicht akzeptiert.

15 Die chemisch verstärkten Positivresists sind im übrigen - ebenso wie die chemisch verstärkten Negativresists - seit langem bekannt (siehe dazu beispielsweise: „Advanced Materials for Optics and Electronics“, Vol. 4 (1994), Seiten 83 bis 93).

20 Eine spezielle Variante eines Positivresists ist aus der DE-OS 42 26 464 bekannt. Dieser trockenentwickelbare Resist basiert auf der chemischen Kombination eines Photobasebild-25 ners mit einem Thermosäurebildner, wodurch die unbelichteten Bereiche des festen Resistfilms in der Weise modifiziert werden, daß in einem auf die Belichtung folgenden chemischen Reaktionsschritt Siliciummoleküle in den oberflächennahen Resistfilmbereich eingebaut werden können. Bei der Prozessie-30 rung kommt man ohne den sonst üblichen naßchemischen Entwick-lungsschritt aus, statt dessen werden die bei der Belichtung erzeugten latenten Strukturen durch direkte Silylierung und nachfolgendes Ätzen im Sauerstoffplasma erzeugt („top surface imaging“, TSI). Nachteilig ist hierbei, daß aufgrund von Säure-Base-Diffusionsprozessen innerhalb des Resist sowie 35 durch Diffusion des Silylierungsgens die Strukturkanten nach der Silylierung nicht klar definiert sind. Dies führt nach dem abschließenden Sauerstoffätzprozeß zu einer hohen Kanten-

rauhigkeit und insbesondere zu einer Limitierung des Auflösungsvermögens. Zukünftige Lithographiegenerationen mit einer geforderten Auflösung von < 150 nm können somit auf diese Weise nicht realisiert werden.

5

Bei einem aus der EP-PS 0 395 917 bekannten Verfahren zur Verbreiterung von Photoresiststrukturen wird eine spezielle Art eines wäßrig-alkalisch entwickelbaren Positivresistsystems eingesetzt. Hierbei wird im Resist ein Basispolymer 10 verwendet, das reaktive Gruppen aufweist. Diese Gruppen erlauben es, die entwickelte Resiststruktur mit geeigneten Reagenzien nachzubehandeln. Während der Nachbehandlung werden die Strukturen „aufgeweitet“ („chemical amplification of resist lines“, CARL) bzw. die Resistgräben und -löcher ver- 15 engt.

Entsprechend einem aus der US-PS 5 234 793 bekannten Verfahren wird die Nachbehandlung zur Silylierung in einem Zwei-lagenresistsystem genutzt (Si-CARL). Allerdings kann diese 20 Art der Nachbehandlung nicht durchgeführt werden, wenn die Polymermatrix in der entwickelten Resiststruktur quervernetzt ist. Negativlacke, die auf der Basis von Quervernetzung arbeiten, eignen sich deshalb nicht für dieses System. Für die Strukturierung bestimmter Ebenen in der Halbleiterfertigung 25 werden aber Negativresistsysteme mit der genannten Art der Nachbehandlung benötigt.

Insbesondere bei den herkömmlichen wäßrig-alkalisch entwickelbaren Negativresists besteht das Problem des sogenannten „swelling“. Zwar werden die belichteten Resistbereiche durch die während des Heizschrittes stattfindende Polymerquervernetzung prinzipiell gegenüber dem Entwickler unlöslich gemacht, problematisch sind aber die Randbereiche der Strukturen. Hier stehen nämlich - aufgrund einer schwächeren 30 Lichteinstrahlungsintensität sowie aufgrund von Diffusionsprozessen - weniger Protonen für die Quervernetzung zur Verfügung. Dadurch kann die Quervernetzung nicht in dem Maße

erfolgen, wie es in der Mitte der Strukturen der Fall ist. Die Randbereiche sind zwar im Entwickler unlöslich, sie können aber während der Entwicklung aufquellen und das Strukturprofil verfälschen. Dies ist auf das geringere Ausmaß der

5 Polymerquervernetzung zurückzuführen, wodurch die Strukturen im Randbereich mechanisch weniger stabil sind als im Kernbereich. Speziell bei immer kleiner werdenden Strukturen ist dies ein großes Problem, weil hierbei der Anteil der Randflächen (Kanten) im Vergleich zum eigentlichen Struktur-

10 volumen immer größer wird. Eine originalgetreue Abbildung sehr feiner Strukturen ist mit herkömmlichen Negativresistsystemen deshalb nur sehr schwer zu erreichen, wenn nicht sogar unmöglich.

15 Konventionelle Resistsysteme benutzen für die eigentliche Strukturierung nur eine einzige photoaktive Komponente. Weitere Additive zielen nicht unmittelbar auf die Strukturierbarkeit ab, sondern gleichen lediglich die störende laterale Diffusion der photoaktiven Komponente aus. Demgegenüber ist

20 aus der EP-OS 0 425 142 ein Photoresistsystem bekannt, bei dem die Strukturierung durch eine kombinierte Säuren- und Basenerzeugung erfolgt. Auf diese Weise kann ein negativ arbeitender Resist in einen positiv arbeitenden Resist überführt werden. Dieses System weist aber dieselben Nachteile

25 auf wie der aus der DE-OS 42 26 464 bekannte Positivresist, nämlich hohe Kantenrauhigkeit und begrenztes Auflösungsvermögen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung

30 negativer Resiststrukturen anzugeben, bei dem der wäßrig-alkalisch entwickelbare Resist nicht durch Quervernetzung strukturiert wird und somit nach dem Entwicklungsschritt eine Nachbehandlung möglich ist, und mit dem das Problem der Kantenrauhigkeit und der Auflösungsbegrenzung gelöst wird.

35 Außerdem soll dieses Verfahren sowohl bei der optischen Lithographie und bei Direktschreibverfahren (mit Laser-, Elektronen- oder Ionenstrahlen) als auch bei der Elektronen-

projektionslithographie (EPL) und der Ionenprojektionslithographie (IPL) eingesetzt werden können.

Dies wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren erreicht, das  
5 durch folgende Schritte gekennzeichnet ist:

(a) Aufbringen eines chemisch verstärkten Resists auf ein Substrat, wobei der Resist folgende Komponenten enthält:

- ein Polymer, bei dem durch Einwirkung von Säure eine Veränderung der Polarität erfolgt und das Carbonsäureanhydridgruppen, gegebenenfalls in latenter Form, aufweist,
- eine Verbindung, aus der durch eine thermische Behandlung eine Säure freigesetzt wird (Thermosäurebildner),
- eine photoreaktive Verbindung, aus der bei Bestrahlung mit Licht, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen eine Base entsteht (Photobasebildner),
- ein Lösemittel,
- gegebenenfalls ein oder mehrere Additive;

(b) Trocknen des Resists;

(c) Bestrahlen des Resists mit Licht, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen;

(d) Aufheizen des Resists;

(e) Entwickeln des Resists mit einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung;

25 (f) Silylieren des Resists aus flüssiger Phase.

Beim Verfahren nach der Erfindung werden die Strukturen nicht durch eine Direktsilylierung erzeugt, sondern durch einen der Silylierung vorgeschalteten naßchemischen Entwicklungsprozeß.

30 Nach der Entwicklung werden die vordefinierten Strukturen mit einer Silylierungslösung behandelt, wobei sich alle Vorteile des CARL-Prozesses ergeben (Grabenverengung, hoher Siliciumgehalt in der Zweilagentechnik, große Prozeßfenster). Auf diese Weise wird – im Vergleich zum Stand der Technik – eine wesentlich bessere Strukturqualität erzielt, verbunden mit 35 einem höheren Auflösungsvermögen. Bei diesem Verfahren arbeitet der Negativresist nicht auf der Basis der chemischen

Quervernetzung und damit der Verhinderung des Ablösens der belichteten Bereiche und er weist deshalb nicht das auflösungsbegrenzende Phänomen „swelling“ auf, sondern es erfolgt eine starke Erhöhung der Löslichkeit der unbelichteten 5 Bereiche. Mit diesem Verfahren wird somit eine negativ arbeitende Variante des CARL-Prozesses geschaffen. Dabei ergibt sich als weiterer Vorteil, daß kostengünstige Resists bzw. Basispolymere eingesetzt werden können.

10 Im einzelnen läuft das Verfahren nach der Erfindung in folgender Weise ab. Der Resist wird auf das zu strukturierende Substrat aufgebracht und dann getrocknet; hierbei verdampft das Lösemittel. Im dabei erhaltenen festen Resistfilm wird dann durch gezielte Bestrahlung ein latentes Bild der gewünschten Struktur erzeugt, wobei die belichteten Bereiche die aus dem Photobasebildner entstandene Base aufweisen. Die Bestrahlung erfolgt entweder optisch mit Licht oder mit Röntgenstrahlen unter Zuhilfenahme einer Photomaske oder direkt mit fokussierten Elektronen oder Ionen. In einem der Bestrahlung folgenden Heizschritt („post exposure bake“, PEB) wird im gesamten Resistfilm der Thermosäurebildner gespalten und dabei eine Säure gebildet, d.h. eine chemische Verbindung, die saurer ist als die Matrix. Diese Säure katalysiert dann chemische Reaktionen am Polymer, die zur Abspaltung von Molekülfesten führen, wodurch eine Veränderung der Polarität (des Resists) bewirkt wird, d.h. es erfolgt ein Übergang von hydrophob nach hydrophil. Dies ist allerdings nur in Bereichen möglich, in denen eine ausreichende Säuremenge zur Verfügung steht. In den belichteten, d.h. bestrahlten Bereichen 20. wird die Säure durch die zuvor erzeugte Base weggefangen, so daß das Polymer keine sauer katalysierten Reaktionen eingehen kann. In den belichteten Bereichen bleibt das Polymer somit weitgehend unverändert, d.h. es ist im Entwickler unlöslich. Bei der nachfolgenden Entwicklung, die mittels eines wäßrigen 25. alkalischen Entwicklers erfolgt, werden deshalb nur die unbelichteten Bereiche weggelöst, und auf diese Weise wird ein negatives Abbild der ursprünglichen Struktur erzeugt. Dies

bedeutet, daß das Substrat an den unbelichteten Bereichen freiliegt, während die belichteten Bereiche noch vom festen Resistfilm geschützt werden.

- 5 Nach der Entwicklung wird das strukturierte Substrat aus flüssiger Phase silyliert, d.h. mit einer siliciumhaltigen Lösung behandelt; dies erfolgt entweder als Tauchsilylierung oder in einer Puddle-Einrichtung. Die Silylierung, bei der in die entwickelten Resiststrukturen - durch Reaktion mit den
- 10 Carbonsäureanhydridgruppen - Siliciummoleküle eingebaut werden, verleiht der Resistmaske eine sehr hohe Ätzstabilität gegenüber einem Sauerstoffplasma; gleichzeitig ermöglicht die Silylierung eine laterale Aufweitung der vordefinierten Strukturen (CARL-Prinzip). Im lithographischen Prozeß unter
- 15 Produktionsbedingungen wird dadurch eine Vergrößerung des Prozeßfensters ermöglicht. Wichtig ist dabei, daß die entwickelten Resiststrukturen keine quervernetzten Polymerstrukturen enthalten, so daß die beschriebene Nachbehandlung (im Sinne der CARL-Technologie) erfolgreich durchgeführt
- 20 werden kann.

Der beim Verfahren nach der Erfindung eingesetzte Resist enthält ein Polymer, welches sauer katalysiert chemische Reaktionen eingehen kann. Dazu dienen vorzugsweise funktionelle Gruppen, und zwar säurelabile Gruppen, aus denen Molekülfragmente abgespalten werden. Vorteilhaft sind dies eine oder mehrere folgender Gruppen: tert.-Alkylester, tert.-Butoxycarbonyloxy, Acetal, Tetrahydrofuranyl und Tetrahydropyran. Bevorzugt wird dabei eine tert.-Butylestergruppe.

- 30 Das Polymer weist ferner Carbonsäureanhydridgruppen auf, die für die chemische Anbindung des Silylierungsgens geeignet sind; bevorzugt werden dabei Bernsteinsäureanhydridgruppen. Zu diesem Zweck können aber auch die Anhydridgruppen von
- 35 einpolymerisiertem Itaconsäure-, Acrylsäure- oder Methacrylsäureanhydrid dienen und ebenso latent vorhandene Anhydrid-

gruppen, die beispielsweise durch thermische Behandlung aus Carbonsäuren oder Carbonsäurederivaten gebildet werden.

Aus dem im Resist enthaltenen Thermosäurebildner wird durch 5 die thermische Behandlung vorteilhaft eine Sulfonsäure freigesetzt. Dies ist vorzugsweise eine organische Sulfonsäure mit aromatischem oder aliphatischem Charakter, insbesondere eine Säure aus der folgenden Gruppe: aromatische Sulfonsäuren, die am aromatischen Rest - in beliebiger Stellung - 10 durch Halogenatome, Nitrogruppen oder aliphatische Reste (mit 1 bis 5 C-Atomen) substituiert sind; aliphatische Sulfonsäuren, die am aliphatischen Rest - in beliebiger Stellung - durch Halogenatome oder Nitrogruppen substituiert sind; aliphatische Sulfonsäuren mit polycyclischen aliphatischen 15 Gruppen, insbesondere Adamantyl- und Norbornylgruppen.

Als Thermosäurebildner dient vorzugsweise wenigstens eine der folgenden Verbindungen: Dialkyl-, Alkylaryl- oder Diaryliodoniumsalz und Trialkyl-, Dialkylaryl- oder Alkyldiarylsulfoniumsalz eines Sulfonats (mit Alkyl = C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub> und Aryl = C<sub>6</sub> bis C<sub>18</sub>, gegebenenfalls substituiert mit OH, NO<sub>2</sub>, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder -O-Alkyl); o-Nitrobenzylsulfonat; Salz einer Benzylthiolaniumverbindung, insbesondere einer 4-Methoxybenzylthiolaniumverbindung; Salz eines mehrfach 25 fluorierten Butansulfonats, insbesondere eines Nonafluorbutansulfonats, wie 4-Methoxybenzylthiolanium-nonafluorbutansulfonat; N-Sulfonsäureester, beispielsweise N-Phthalimid-p-toluolsulfonsäureester.

30 Aus dem im Resist vorhandenen Photobasebildner wird durch die Belichtung bzw. Bestrahlung vorteilhaft ein Amin freigesetzt. Dies ist vorzugsweise ein organisches aromatisches oder aliphatisches Amin. Als Photobasebildner dient vorteilhaft wenigstens eine der folgenden Verbindungen: O-Acyloxim, 35 Benzyloxycarbonylamidderivat, Formamidderivat, Diarylmethan-trialkylammoniumsalz, o-Nitrobenzyloxycarbonyl-cyclohexylamin (o-Nitrobenzyl-N-cyclohexylcarbamat), 2,6-Dinitrobenzyloxy-

carbonyl-cyclohexylamin, Nifedipinderivat, wie N-Methyl-nifedipin, und polymergebundener Photobasebildner auf der Basis einer der genannten Basevorstufen.

- 5 Als Lösemittel dienen an sich bekannte Resistlösemittel, insbesondere wenigstens eine der folgenden Verbindungen: 1-Methoxy-2-propylacetat, Cyclohexanon,  $\gamma$ -Butyrolacton und Ethyllactat. Bevorzugt wird dabei 1-Methoxy-2-propylacetat.
- 10 Der Resist enthält gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, welche Resisteigenschaften, wie Lagerstabilität, Standzeitverhalten und Filmbildung, verbessern können. Es können auch Additive verwendet werden, welche als Lösungsvermittler wirken, zur Anpassung der Belichtungs- bzw. Adsorptionswellenlänge dienen, die Belichtungsdosis beeinflussen oder prozeß- bzw. produktverbessernde Eigenschaften verändern können. Besonders bevorzugte Additive sind 9-Antracenmethanol und 9-Hydroxy-9-fluorencarbonsäure. Diese Verbindungen wirken als Sensibilisatoren, d.h. sie absorbieren bei der Belichtung
- 15 Energie und geben sie an den Photobasebildner weiter, wodurch dieser in einer höheren Quantenausbeute gespalten werden kann als es ohne Additivzugabe der Fall wäre.

Der Resist weist im allgemeinen folgende Zusammensetzung auf (GT = Gewichtsteile), wobei sich die einzelnen Anteile zu 100 ergänzen: 2 bis 15 GT Polymer, 0,06 bis 1,5 GT Thermosäurebildner, 0,06 bis 1,5 GT Photobasebildner, 85 bis 98 GT Lösemittel und 0 bis 1,5 GT Additive.

- 30 Der Resist wird durch an sich bekannte Verfahren auf das Substrat aufgebracht, beispielsweise durch Aufschleudern. Die Trocknung des Resist wird im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 60 bis 160°C durchgeführt. Die Bestrahlung des Resist erfolgt vorzugsweise mittels UV-Licht mit einer Wellenlänge  $\lambda$  von 400 bis 1 nm. Die nachfolgende thermische Behandlung, d.h. das Aufheizen des Resist, geschieht im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 80 bis 250°C. Die
- 35

10

Temperatur beim Heizschritt liegt dabei über der Temperatur beim Trocknen. Zur Entwicklung des Resists dienen an sich bekannte wäßrig-alkalische Entwicklerlösungen, insbesondere Tetramethyl- oder Tetraethylammoniumhydroxid enthaltende

5 Entwickler.

Die Silylierung erfolgt vorzugsweise mit einer aminogruppenhaltigen organischen Verbindung oder mit einer Mischung dergleichen Verbindungen, und zwar aus flüssiger Phase. Im allgemeinen ist das Silylierungssagens dabei in einem organischen Lösemittel gelöst, insbesondere in einem Alkohol, wie Ethanol, 2-Propanol und 2-Hexanol; der Alkohol kann auch Wasser enthalten, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%. Das Silylierungssagens ist vorzugsweise ein Gemisch von Diamino-oligosiloxanen mit 4 bis 20 Siliciumatomen pro Molekül, insbesondere ein Diamino-oligodimethylsiloxan. Vor und/oder nach der Silylierung des Resists kann noch eine thermische Behandlung durchgeführt werden. Dadurch wird das Resiststrukturprofil positiv beeinflußt, weil nach der Entwicklung verbliebene Feuchtigkeit aus dem Resistfilm entfernt wird bzw. nach der Silylierung verbliebenes Restlösemittel. Für eine sich eventuell anschließende Trockenätzung ist insbesondere eine thermische Behandlung nach der Silylierung von Vorteil, da sich auf diese Weise eine Differenz in der lateralen Breite von isolierten Linien und Gräben vermeiden läßt.

20

25

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

30 Beispiel 1

Herstellung eines Photoresists und Beschichtung eines Substrats (GT = Gewichtsteile)

35 Es wird ein Resist hergestellt, der folgende Komponenten enthält: 7,52 GT eines Terpolymers, 0,08 GT Thermosäurebildner, 0,4 GT Photobasebildner und 92 GT Lösemittel: Das Terpolymer

11

wird durch radikalische Copolymerisation von Maleinsäure-anhydrid, Methacrylsäure-tert.-butylester und Allylsilan erhalten (Molgewicht: ca. 20000 g/mol). Der Thermosäurebildner ist 4-Methoxybenzylthiolanium-2H-nonafluorbutan-5-sulfonat, der Photobasebildner o-Nitrobenzyl-N-cyclohexyl-carbamat; als Lösemittel dient 1-Methoxy-2-propylacetat.

Dieser Resist wird bei einer Umdrehungszahl von 2000/min auf einen Siliziumwafer, welcher mit einer 0,5 µm dicken aus-10 geheizten (235°C/90 s, Heizplatte) Schicht eines handels-üblichen Novolaks beschichtet ist, aufgeschleudert (Dauer: 20 s) und anschließend auf einer Heizplatte bei 100°C 60 s getrocknet. Die Schichtdicke des auf dem Bottomresist be-15 findlichen Topresists beträgt ca. 200 nm.

15

#### Beispiel 2

##### Belichtung und Entwicklung des Resists

20 Der Topresist entsprechend Beispiel 1 wird über eine Grau-keilmaske (Multi density resolution target/Ditric Optics) auf einem Mask Aligner mit Vakuumkontaktbelichtung (MJB 3/Süss KG mit UV-M-Interferenzfilter/Schott) mit UV-Strahlung bei 248 nm belichtet und dann auf einer Heizplatte bei 150°C für 25 60 s temperaturbehandelt (PEB). Dabei wird der tert.-Butylester, katalysiert durch die gebildete Säure, gespalten. Durch Entwickeln (60 s) in einem auf 23°C thermostatisierten Gefäß mit einem kommerziellen Entwickler werden die unbelich-teten Bereiche des Resists weggelöst, wobei ein negatives 30 Abbild der Maske erhalten wird. Da die Maske Regionen mit verschiedenen Transmissionssgraden aufweist, kann die Dosis ermittelt werden, bei der der Resist vollständig entwickelt ist, d.h. in den unbelichteten Bereichen keine verbliebene Restschichtdicke mehr gemessen werden kann ( $D_p(0)$ -Dosis). 35 Die Auswertung mittels einer Kontrastkurve ergibt für die ge-nannten Prozeßbedingungen einen Wert für  $D_p(0)$  von 50 mJ/cm².

12

Der Kontrast, d.h. die Steigung der Kurve im Wendepunkt, ist vergleichbar mit Kontrastwerten kommerzieller Resists.

5 Dieses Beispiel zeigt somit die prinzipielle Einsetzbarkeit des Resistsystems bei lithographischen Anwendungen.

### Beispiel 3

#### Strukturierung des Resists

10

Ein entsprechend Beispiel 1 beschichteter Wafer wird durch eine Maske, die 0,15  $\mu\text{m}$ -Linien/Steg-Strukturen aufweist, mittels eines Projektionbelichtungsgerätes mit einer numerischen Apertur von 0,6 bei einer Wellenlänge von 248 nm belichtet.

15 Nach der Belichtung wird der Wafer auf einer Heizplatte bei 150°C für 60 s temperaturbehandelt (PEB). Nach der Entwicklung mit einem kommerziellen Tetramethylammoniumhydroxid-Entwickler (Dauer: 60 s) wird im Resist ein negatives Abbild der Maske erhalten, wobei die 0,15  $\mu\text{m}$ -Strukturen maßhaltig

20 abgebildet sind. Anschließend wird der Wafer bei Raumtemperatur mit einer Lösung, bestehend aus 2 Gew.-% Bisamino-oligodimethylsiloxan und 98 Gew.-% Hexanol, überschichtet. Nach 40 s wird der Wafer mit Isopropanol gespült und anschließend in einem Luftstrom getrocknet. Die derart sily-

25 lierten und aufgeweiteten Strukturen weisen 0,20  $\mu\text{m}$ -Steg und 0,10  $\mu\text{m}$ -Gräben auf. In einem Plasmaätzreaktor wird die silylierte Topresist-Struktur nachfolgend mittels eines anisotropen Sauerstoffplasmas in den unterliegenden Bottom-

30 resist übertragen. Die dabei erhaltenen Strukturen weisen senkrechte Flanken sowie 0,20  $\mu\text{m}$ -Steg und 0,10  $\mu\text{m}$ -Gräben auf.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung negativer Resiststrukturen, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

5 (a) Aufbringen eines chemisch verstärkten Resists auf ein Substrat, wobei der Resist folgende Komponenten enthält:

- ein Polymer, bei dem durch Einwirkung von Säure eine Veränderung der Polarität erfolgt und das Carbonsäure-anhydridgruppen, gegebenenfalls in latenter Form, aufweist,
- eine Verbindung, aus der durch eine thermische Behandlung eine Säure freigesetzt wird (Thermosäurebildner),
- eine photoreaktive Verbindung, aus der bei Bestrahlung mit Licht, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen 15 eine Base entsteht (Photobasebildner),
- ein Lösemittel,
- gegebenenfalls ein oder mehrere Additive;

(b) Trocknen des Resists;

(c) Bestrahlen des Resists mit Licht, Röntgen-, Elektronen- oder Ionenstrahlen;

(d) Aufheizen des Resists;

(e) Entwickeln des Resists mit einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung;

(f) Silylieren des Resists aus flüssiger Phase.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wenigstens eine der folgenden säurelabilen Gruppen aufweist: tert.-Alkylester, tert.-Butoxycarbonyloxy, Acetal, Tetrahydrofuranyl und 30 Tetrahydropyranyl.

35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Thermosäurebildner eine Sulfonsäure freigesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermo-

säurebildner wenigstens eine der folgenden Verbindungen ist:  
Dialkyl-, Alkylaryl- oder Diaryliodoniumsalz und Trialkyl-,  
Dialkylaryl- oder Alkyldiarylsulfoniumsalz eines Sulfonats,  
o-Nitrobenzylsulfonat, Salz einer Benzylthiolaniumverbindung,  
5 Salz eines mehrfach fluorierten Butansulfonats und N-Sulfon-  
säureester.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß aus dem  
10 Photobasebildner ein Amin entsteht.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Photobasebildner wenigstens eine der folgenden Verbindungen ist:  
15 O-Acyloxim, Benzyloxycarbonylamidderivat, Formamidderivat,  
Diarylmethan-trialkylammoniumsalz, o-Nitrobenzyloxycarbonyl-  
cyclohexylamin, 2,6-Dinitrobenzyloxycarbonyl-cyclohexylamin,  
Nifedipinderivat und polymergebundener Photobasebildner auf  
Basis einer der genannten Basevorstufen.

20 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Resist als Additiv 9-Anthracenmethanol und/oder 9-Hydroxy-  
9-fluorencarbonsäure enthält.

25 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Resist mit UV-Licht im Bereich  $400\text{ nm} > \lambda > 1\text{ nm}$  bestrahlt  
wird.

30 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Silylierung mit einer aminogruppenhaltigen Verbindung erfolgt,  
vorzugsweise in einem organischen Lösemittel.

35 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß vor und/

15

oder nach der Silylierung eine thermische Behandlung durchgeführt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/DE 00/04237

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 G03F7/004 G03F7/039 G03F7/40 G03F7/075

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29 February 1996 (1996-02-29) -& JP 07 261393 A (TOSHIBA CORP), 13 October 1995 (1995-10-13) abstract ---	1-10
Y	EP 0 919 867 A (SIEMENS AG) 2 June 1999 (1999-06-02) example 3 ---	1-10
A	DE 42 26 464 A (SIEMENS AG) 17 February 1994 (1994-02-17) cited in the application the whole document ---	1-10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2001

Date of mailing of the International search report

03/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heywood, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/DE 00/04237

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 425 142 A (ROHM & HAAS) 2 May 1991 (1991-05-02) cited in the application the whole document ---	1-10
A	EP 0 395 917 A (SIEMENS AG) 7 November 1990 (1990-11-07) cited in the application the whole document ---	1-10
A	US 5 234 793 A (SEBALD MICHAEL ET AL) 10 August 1993 (1993-08-10) cited in the application the whole document -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

Internal Application No  
PCT/DE 00/04237

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 07261393 A	13-10-1995	NONE		
EP 0919867 A	02-06-1999	JP 11231542 A		27-08-1999
DE 4226464 A	17-02-1994	NONE		
EP 0425142 A	02-05-1991	US 5650261 A AU 642915 B AU 6469890 A BR 9005430 A CA 2027628 A CN 1054838 A IE 903882 A IL 96109 A MX 173338 B NO 904562 A ZA 9008251 A		22-07-1997 04-11-1993 02-05-1991 17-09-1991 28-04-1991 25-09-1991 08-05-1991 15-03-1995 17-02-1994 29-04-1991 31-07-1991
EP 0395917 A	07-11-1990	DE 59010729 D ES 2103262 T JP 2308256 A JP 3001607 B US 5234793 A JP 2308255 A JP 3001606 B US 5234794 A		31-07-1997 16-09-1997 21-12-1990 24-01-2000 10-08-1993 21-12-1990 24-01-2000 10-08-1993
US 5234793 A	10-08-1993	DE 59010729 D EP 0395917 A ES 2103262 T JP 2308256 A JP 3001607 B		31-07-1997 07-11-1990 16-09-1997 21-12-1990 24-01-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen  
PCT/DE 00/04237

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 G03F7/004 G03F7/039 G03F7/40 G03F7/075			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK			
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 G03F			
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen			
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ			
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>			
Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile		Betr. Anspruch Nr.	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29. Februar 1996 (1996-02-29) -& JP 07 261393 A (TOSHIBA CORP), 13. Oktober 1995 (1995-10-13) Zusammenfassung ---	1-10	
	EP 0 919 867 A (SIEMENS AG) 2. Juni 1999 (1999-06-02) Beispiel 3 ---	1-10	
	DE 42 26 464 A (SIEMENS AG) 17. Februar 1994 (1994-02-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-10 -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist			
*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  23. März 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  03/04/2001	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Heywood, C	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PCT/DE 00/04237

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 425 142 A (ROHM & HAAS) 2. Mai 1991 (1991-05-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-10
A	EP 0 395 917 A (SIEMENS AG) 7. November 1990 (1990-11-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-10
A	US 5 234 793 A (SEBALD MICHAEL ET AL) 10. August 1993 (1993-08-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen  
PCT/DE 00/04237

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
JP 07261393 A	13-10-1995	KEINE			
EP 0919867 A	02-06-1999	JP	11231542 A		27-08-1999
DE 4226464 A	17-02-1994	KEINE			
EP 0425142 A	02-05-1991	US	5650261 A	22-07-1997	
		AU	642915 B	04-11-1993	
		AU	6469890 A	02-05-1991	
		BR	9005430 A	17-09-1991	
		CA	2027628 A	28-04-1991	
		CN	1054838 A	25-09-1991	
		IE	903882 A	08-05-1991	
		IL	96109 A	15-03-1995	
		MX	173338 B	17-02-1994	
		NO	904562 A	29-04-1991	
		ZA	9008251 A	31-07-1991	
EP 0395917 A	07-11-1990	DE	59010729 D	31-07-1997	
		ES	2103262 T	16-09-1997	
		JP	2308256 A	21-12-1990	
		JP	3001607 B	24-01-2000	
		US	5234793 A	10-08-1993	
		JP	2308255 A	21-12-1990	
		JP	3001606 B	24-01-2000	
		US	5234794 A	10-08-1993	
US 5234793 A	10-08-1993	DE	59010729 D	31-07-1997	
		EP	0395917 A	07-11-1990	
		ES	2103262 T	16-09-1997	
		JP	2308256 A	21-12-1990	
		JP	3001607 B	24-01-2000	